

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06216414 A**(43) Date of publication of application: **05 . 08 . 94**

(51) Int. Cl.

**H01L 35/14  
C01B 13/32  
H01L 35/16  
H01L 35/34**(21) Application number: **05008074**(22) Date of filing: **21 . 01 . 93**(71) Applicant: **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**(72) Inventor: **TOKIAI TATSUO  
YONEYAMA TAKAHIRO  
UESUGI TAKASHI****(54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC  
CONVERSION MATERIAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To develop the manufacturing method of a thermoelectric conversion material, by which the thermoelectric conversion material, by which generating capacity and cooling capacity are improved, which is provided to a thermoelectric transducer having excellent

mechanical strength and in which the figure of merit is enhanced, can be obtained efficiently.

CONSTITUTION: Raw material powder selected from the constituent element of a thermoelectric conversion material or a compound thereof is admitted into a mold, and plasma-sintered in the manufacture of the thermoelectric conversion material.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-216414

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 35/14		8832-4M		
C 0 1 B 13/32		9152-4G		
H 0 1 L 35/16		8832-4M		
35/34		8832-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-8074	(71)出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成5年(1993)1月21日	(72)発明者	時合 健生 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化学株式会社内
		(72)発明者	米山 恭弘 千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光石油化学株式会社内
		(72)発明者	上杉 隆 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 出光石油化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 熱電変換材料の製造法

(57)【要約】

【目的】 発電能力や冷却能力が向上し、機械的強度に優れた熱電変換素子に供される、性能指数が向上した熱電変換材料を効率よく得ることができる熱電変換材料の製造法を開発すること。

【構成】 熱電変換材料の構成元素もしくはその化合物から選択された原料粉末を型に入れ、次いで、プラズマ焼結する熱電変換材料の製造法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱電変換材料の構成元素もしくはその化合物から選択された原料粉末を型に入れ、次いで、プラズマ焼結することを特徴とする熱電変換材料の製造法。

【請求項2】 原料粉末が、ビスマス、テルル、アンチモン、鉛、セレン、ゲルマニウム、銀、シリコン、鉄、ホウ素、炭素及びその化合物から選択された2種以上からなることを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料の製造法。

【請求項3】 原料粉末の平均粒径が、0.01～200  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料の製造法。

【請求項4】 プラズマ焼結を圧力1～1,000  $\text{tonf}$ 、温度100～3,000℃、入力密度1～500  $\text{kW}/\text{cm}^2$ で行うことを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱電変換材料の製造法に関し、詳しくは、性能指数が向上するとともに、発電能力や冷却能力が向上し、熱電特性及び機械的強度に優れた熱電変換材料を効率よく得ることができる熱電変換材料の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】熱電変換材料から製造される熱電変換素子は、熱電発電、温度センサーあるいは熱電冷却等に広く使用されている。この素子用の熱電変換材料を製造する方法としては、従来種々の手法が提案されている。例えば、特開昭59-143383号公報には、鉛-テルル化合物とマンガン系金属を用いたものが開示されているが、これは性能的には未だ十分とはいえない。また、特開平2-256283号公報には、ビスマス-アンチモンとテルル-セレンを共粉砕混合して成形し、これを焼結する方法が開示されているが、焼結体の内部と表面との均一性が不十分で、熱電特性の安定性が十分でなく、また機械的強度も十分でない欠点がある。さらに、その製造法について、例えば、シリコン-ゲルマニウム系の熱電変換材料についてみると、一般的に、まず、シリコンとゲルマニウムの金属粉末を溶融することによってシリコン-ゲルマニウムの固溶体あるいは合金を造る。次いで、得られた固溶体あるいは合金を、粉砕処理によって粉末化した後、成形し、焼結することによって熱電変換材料を製造している。すなわち、ここでは、①原料粉末の混合、②焼結による固溶体あるいは合金の作製、③固溶体あるいは合金の粉砕、分級、④成形、⑤焼結と製造工程が多く、その製造プロセスは複雑化している。また、得られる熱電変換材料は、性能指数が低く、機械的強度も低いなどの欠点を有する。

【0003】このような状況下で、本発明者らは、既

に、その改良技術として、①原料粉末の共粉砕・混合、【①' 仮焼処理】、②成形、③熱間等方加圧焼結と製造工程を簡略化し、熱電変換材料を効率的に得ることができる製造法を開発することに成功しているが、このプロセスは、カプセル封入と焼結時間の短縮等が十分とはいえない問題が判明した。したがって、熱電特性及び機械的強度に優れ、品質の安定した熱電変換材料を効率的に生産性よく製造することができる製造法の開発が要望されている。その後、さらに研究を重ねた結果、カプセル封入と成形工程が不要で、1回の処理時間が大幅に短縮された、上記の改良技術を凌ぐ熱電変換材料の製造技術を開発することに成功し本発明に到達した。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、さらに、熱電特性および機械的強度に優れ、品質の安定した熱電変換材料をより効率よく得ることができる製造法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、原料粉末の混合に工夫を加えることによって工程を簡略化するとともに、型に入れるだけで、成形することなくプラズマ焼結することによって、焼結時間を大幅に短縮することができ、目的とする熱電変換材料がより効率的に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、熱電変換材料の構成元素もしくはその化合物から選択された原料粉末を型に入れ、次いで、プラズマ焼結することを特徴とする熱電変換材料の製造法を提供するものである。まず、本発明の製造法において、熱電変換材料を構成する元素もしくはその化合物としては、ビスマス、テルル、アンチモン、鉛、セレン、ゲルマニウム、銀、シリコン、鉄、ホウ素、炭素及びその化合物などが挙げられ、原料粉末は、これらの構成元素もしくはその化合物から選択される粉末あるいはこれらの粉末とドーパントとの混合物である。上記原料粉末としては、具体的には、ビスマス、テルル、アンチモン、セレン及びその化合物から選択された2種以上の粉末、鉛、テルル及びその化合物から選択された2種以上の粉末、ゲルマニウム、テルル、アンチモン、銀及びその化合物から選択された2種以上の粉末、シリコン、ゲルマニウム及びその化合物から選択された2種以上の粉末、鉄、シリコン及びその化合物から選択された2種以上の粉末、ホウ素、炭素及びその化合物から選択された2種以上の粉末、シリコン、炭素及びその化合物から選択された2種以上の粉末などが挙げられる。

【0006】本発明においては、これらの粉末の混合物あるいはこれらの粉末にドーパントを配合した混合物が原料粉末として用いられる。ここで、前記の粉末に配合することができるドーパントとしては、例えば、ヨウ素、臭素、リチウム、アルミニウム、ナトリウム、ガリウム、リン、マンガン、クロム、マグネシウム、鉛など

が挙げられる。これらのドーパントを用いる場合には、上記のドーパントから選ばれた少なくとも一種を配合することによって原料粉末は調製される。この場合、ドーパントの配合量は、通常、粉末に対して、0.01～10重量%の割合で配合され、良好な作用効果を示す。

【0007】本発明の熱電変換材料の製造にあたっては、前記の粉末の混合物あるいはこれらの粉末にドーパントを配合した混合物は、所望される特性にしたがって、それぞれを適宜割合で混合し、粉碎される。これらの粉末の混合物あるいはこれらの粉末にドーパントを配合した混合物を混合及び粉碎するにあたっては、混合と粉碎を同時に行う共粉碎・混合によって行うのが効果的である。この原料粉末の共粉碎・混合によって、従来法において実施されていた金属粉末の合金化あるいは単結晶を育成する固溶体化のプロセス及び合金あるいは固溶体の粉碎、分級工程を省略することができ、製造工程を大幅に簡略化することができる。この共粉碎・混合にあたっては、混合・粉碎を同時に進行させることによって原料の均一混合化及び粒子径をさらに小さくすることができる。更に、共粉碎・混合によるメカニカルアロイニング効果によって、配合組成にしたがった合金を生成し、焼結の反応前駆体を生成させることができる。

【0008】この共粉碎・混合は、ボールミル、衝撃微粉碎機、ジェット粉碎機、塔式摩擦機等の混合と粉碎を同時に行う手段によって行うことができる。これらの手段のなかでは、ボールミル、特に、落下式でなく遊星型強力ボールミルを使用することが好ましい。また、混合時の状態は、乾式あるいは湿式のいずれでもよく、例えば、湿式で行う場合には、混合助剤としては、エタノールやブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ケトンなどの各種の溶媒やカルボン酸などを用いて行うことができる。上記共粉碎・混合の混合力や混合時間は、粉碎・混合後の粉末原料の平均粒径が0.01～200 $\mu$ m、好ましくは0.1～100 $\mu$ m程度となるように設定することが望ましい。通常、3～20mm $\phi$ のボールを50～300個を用い、200～1,600rpm、30分～100時間で行われる。ここで、原料粉末の粒径が200 $\mu$ mを超えると、均一性の低下を招き好ましくない。また、粉末原料の粒径は、小さい方がよいが、0.01 $\mu$ m以下にするためには多大のエネルギーを消費し、そのエネルギー消費の割には、それに見合う特性の向上は見られず、したがって0.01～200 $\mu$ m程度で十分である。

【0009】また、本発明において、原料粉末としては、勿論、前記の粉末の混合物あるいは粉末とドーパントとからなる混合物を合金化した粉末を用いることができる。この合金化した粉末は、前記の粉末の混合物あるいは粉末とドーパントとからなる混合物を合金化し、次いで、通常実施されている手法にしたがって粉碎した後、分級したものである。この合金化した粉末を用いる

場合には、単独で用いてもよく、また、合金化した粉末と前記の共粉碎・混合された原料粉末とを混合して得られる一部合金化した粉末を原料粉末として用いることもできる。

【0010】次いで、本発明の製造法では、原料粉末（微粉末）は、型に入れた後、プラズマ焼結により焼結することによって目的とする熱電変換材料を製造することができる。従来法では、通常、焼結するのに先立って原料粉末を成形するが、本発明においては、原料粉末を型に入れるだけである。すなわち、従来法では、原料粉末を成形するには、常圧あるいは加圧下、例えば、プレス成形や冷間等方加圧成形（CIP成形）等の加圧手段により希望する形状に加圧成形していたが、本発明ではこの成形工程を省略することができ、製造工程をさらに簡略化することができる。すなわち、本発明では、プラズマ焼結処理によって成形と焼結を同時に行うことを特徴とするものである。このプラズマ焼結処理は、前記の原料粉末を型に入れ、加圧下、還元性雰囲気の水素ガスや不活性ガス中、例えば、アルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス等の雰囲気下ならびに空気中で行われる。その焼結温度は、原料粉末の種類、組成比等により適宜選択されるが、通常は100～3,000 $^{\circ}$ Cの範囲で行うことができる。かかる焼結ピーク温度に到達した後、該温度に所定時間保持して、前記成形体を焼結することにより、目的の熱電変換材料を得ることができる。そして、焼結圧力は、1～1,000tonf、好ましくは、2～500tonfで、また、入力密度1～500kW/cm<sup>2</sup>、好ましくは5～200kW/cm<sup>2</sup>で焼結される。このプラズマ焼結処理では、入力密度を1～500kW/cm<sup>2</sup>とすることによって、数十キロワットの低い電力により、数tonの低圧力で成形し、電極を粉体に接触させ、粒子間の放電を利用して、従来の高周波ホットプレス法に比べて焼結時間は短く、効率よく、はるかに均質性の良い焼結体を得ることができるのである。そして、型入れするだけで、特に融点以下の成形と焼結を同時に行うことができる。このようにプラズマ焼結することによって、焼結時間は、10分前後と、従来法に比べて焼結時間を大幅に短縮することができ、生産性を大幅に向上させることができる。

【0011】このように、本発明によって得られる熱電変換材料は、共粉碎・混合された原料粉末を用いると、共粉碎・混合によって各原料粉末が均一に混合され微粒子化され、あるいはメカニカルアロイニング効果により原子レベルで合金化したものとなるため、熱電特性の安定性が優れると共に、通常の単結晶を育成する溶融プロセスを経ることなく、プラズマ焼結によって焼結体が均一となり、機械的強度が増加した熱電変換材料となる。そして、本発明の製造法は、前記した従来法に比べて、①原料粉末の型入れ、②プラズマ焼結と工程が少なく、製造工程が大幅に簡略化され、しかもプラズマ焼結により

短時間で焼結することができ、熱電特性に優れた熱電変換材料を非常に効率よく製造することができる。

# 【0012】

【実施例】更に、本発明を実施例および比較例により、詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

## 実施例1

まず、第1表に示す組成になるように秤量し、原料粉末を調製した。この原料粉末100gにエタノールを1ミリリットル/gの割合で加え、遊星型ボールミル（ボール径10mm×50個）にて、800rpm、20時間、共粉碎・混合を行った。次いで、この共粉碎・混合した粉末原料を20mmφ、長さ5mmのカーボンダイスに型入れし、アルゴン気流中、焼結ピーク温度773K（500℃）、入力密度6.3kW/cm<sup>2</sup>で約10分間プラズマ焼結処理して熱電変換材料を得た。

# 【0013】比較例1

\* 実施例1と同様な組成の原料粉末を20mmφ、長さ5mmのカーボンダイスに型入れし、500kgfで成形した後、アルゴン気流中、焼結ピーク温度773K（500℃）で約3時間、熱間等方加圧法（HIP法）により焼結処理して熱電変換材料を得た。

# 【0014】実施例2～7及び比較例2～7

実施例1において、原料粉末の調製を第1表に示す組成としたこと、及び焼結処理を第2表に示す条件にしたこと以外は、実施例1と同様にして実施した。実施例1～7及び比較例1～7で得られた熱電変換材料について、熱電特性を測定した結果を第3表に示す。なお、表中、Z（性能指数）＝ $\alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ ， $\alpha$ ：ゼーベック係数， $\sigma$ ：電気伝導率， $\kappa$ ：熱伝導率である（以下、同じ）。

# 【0015】

## 【表1】

\*  
第 1 表

	組 成 構 成
実施例1，8 比較例1	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.85} + \text{Sb} 5 \text{ 重量} \%$
実施例2，9 比較例2	$\text{PbTe} + 0.055 \text{ モル} \% \text{I}_2$
実施例3，10 比較例3	$(\text{GeTe})_{0.8}[(\text{Ag}_2\text{Te})_{0.4}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.6}]_{0.2}$
実施例4，11 比較例4	$\text{Si}_{0.800}\text{Ge}_{0.200} + \text{B} 0.08 \text{ 重量} \%$
実施例5，12 比較例5	$\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_{2.00}$
実施例6，13 比較例6	$\text{B}_4\text{C}$
実施例7，14 比較例7	$\text{SiC} + \text{N} 0.2 \text{ 重量} \%$

# 【0016】

## 【表2】

第 2 表

	ボールミル 回転数 (rpm)	焼 結 圧 力 (kgf)	焼 結 温 度 (K)	入力密度 (kW/cm <sup>2</sup> )
実施例 1, 8 比較例 1	8 0 0	1. 5 0 0	7 7 3	6. 3
実施例 2, 9 比較例 2	8 0 0	1. 5 0 0	1. 0 7 3	1 5. 0
実施例 3, 10 比較例 3	8 0 0	2, 0 0 0	7 0 0	5. 0
実施例 4, 11 比較例 4	8 0 0	2, 2 0 0	1, 4 2 3	2 6
実施例 5, 12 比較例 5	8 0 0	2, 0 0 0	1, 4 2 3	2 6
実施例 6, 13 比較例 6	8 0 0	2, 0 0 0	2, 0 7 3	1 0 5
実施例 7, 14 比較例 7	8 0 0	2, 0 0 0	2, 0 7 3	1 0 5

ボールミル：遊星型

【0017】

【表3】

第 3 表

	熱 電 特 性				測 定 度 温 度 ℃
	$\alpha$	$\rho$	$\kappa$	$Z$	
	$\mu \text{ V K}^{-1}$	$10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$10^{-3} \text{K}^{-1}$	
実施例 1	1 4 2	0. 4	1. 5 5	3. 3	2 5
比較例 1	2 0 1	1. 1	1. 3 0	2. 8	
実施例 2	- 1 9 2	1. 2	1. 8 0	1. 7	4 7 3
比較例 2	- 1 8 5	1. 1	1. 9 0	1. 6	
実施例 3	2 6 7	3. 4	0. 7 0	2. 9	4 2 7
比較例 3	2 6 0	3. 3	0. 7 5	2. 7 4	
実施例 4	2 7 4	3. 4	2. 3	1. 0	7 2 7
比較例 4	2 6 5	3. 3	2. 6	0. 8	
実施例 5	- 1 9 0	4. 5	3. 1	0. 2 6	6 5 0
比較例 5	- 1 8 0	4. 2	3. 6	0. 2 1	
実施例 6	3 7 8	6. 4	3. 1	0. 7 2	1. 230
比較例 6	3 5 9	5. 0	4. 3	0. 6 0	
実施例 7	- 1 5 1	38. 3	3. 5	0. 1 7	1. 000
比較例 7	- 1 3 0	25. 0	5. 0	0. 1 3	

## 【0018】実施例8

実施例1で得られた粉末原料を、100Kで $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空にした石英管に封入した。封入後、773K（500℃）、1,000時間攪拌しながら加熱溶融し、徐冷して固溶体を得、粉末化した。得られた固溶体の粉末を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。

## 【0019】実施例9～14

\*

\* 実施例8において、原料粉末の調製を第1表に示す組成で、及び焼結処理を第2表に示す条件にした以外は、実施例8と同様にして実施した。実施例8～14で得られた熱電変換材料について、熱電特性を測定した結果を第4表に示す。

## 【0020】

## 【表4】

第 4 表

	熱 電 特 性				測 定 温 度 ℃
	$\alpha$	$\rho$	$\kappa$	$Z$	
	$\mu V K^{-1}$	$10^{-5} \Omega \cdot m$	$W m^{-1} K^{-1}$	$10^{-3} K^{-1}$	
実施例 8	1 7 6	0. 7	1. 4 5	3. 1	2 5
比較例 1	2 0 1	1. 1	1. 3 0	2. 8	
実施例 9	- 1 9 2	1. 2	1. 8 0	1. 7	4 7 3
比較例 2	- 1 8 5	1. 1	1. 9 0	1. 6	
実施例 10	2 6 3	3. 6	0. 7 0	2. 8	4 2 7
比較例 3	2 6 0	3. 3	0. 7 5	2. 7 4	
実施例 11	2 7 1	3. 4	2. 5	0. 9	7 2 7
比較例 4	2 6 5	3. 3	2. 6	0. 8	
実施例 12	- 1 8 4	4. 4	3. 3	0. 2 3	6 5 0
比較例 5	- 1 8 0	4. 2	3. 6	0. 2 1	
実施例 13	3 7 6	5. 6	3. 3	0. 7 7	1, 230
比較例 6	3 5 9	5. 0	4. 3	0. 6 0	
実施例 14	- 1 5 6	3 5. 6	3. 6	0. 1 9	1, 000
比較例 7	- 1 3 0	2 5. 0	5. 0	0. 1 3	

【0021】第3表及び第4表から、実施例では、いずれも比較例に比べて熱電特性が若干優れており、このような熱電特性を有する実施例の焼結時間は、約10分で、これに対して、比較例では約3時間を要しており、非常に短時間で熱電変換材料が得られることが判る。

【発明の効果】以上説明したように、原料粉末を型入れし、プラズマ焼結することにより、焼結時間を大幅に短\*

\* 縮して熱電特性に優れた熱電変換材料を得ることができ、生産性を向上させることができる。そして、本発明の製造法で得られる熱電変換材料からの熱電変換素子は、熱電発電、温度センサー、電子部品、冷却モジュール等に応用した場合、その効果を十分に期待することができる。